

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

10692295

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 4212284 A2 19920803 <No. of Patents: 002>

ORGANIC MEMBRANOUS ELECTRO-LUMINESCENCE(EL) ELEMENT (English)

Patent Assignee: TOPPAN PRINTING CO LTD

Author (Inventor): ITO YUICHI; TOMIKAWA NORITOSHI; MINATO TAKAO

IPC: \*H05B-033/04; H01L-029/28; H01L-033/00; H05B-033/26

CA Abstract No: 118(12)114920K

Derwent WPI Acc No: C 92-305136

JAPIO Reference No: 160554E000151

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
JP 4212284	A2	19920803	JP 9137937	A	19910207	(BASIC)
JP 2776040	B2	19980716	JP 9137937	A	19910207	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 90112951 A1 19900427

JP 9137937 A 19910207

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03847184      \*\*Image available\*\*

ORGANIC MEMBRANOUS ELECTRO-LUMINESCENCE(EL) ELEMENT

PUB. NO.:      04-212284 [JP 4212284 A]

PUBLISHED:      August 03, 1992 (19920803)

INVENTOR(s):    ITO YUICHI

TOMIKAWA NORITOSHI

MINATO TAKAO

APPLICANT(s): TOPPAN PRINTING CO LTD [000319] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.:      03-037937 [JP 9137937]

FILED:          February 07, 1991 (19910207)

INTL CLASS:    [5] H05B-033/04; H01L-029/28; H01L-033/00; H05B-033/26

JAPIO CLASS:   43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications); 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 44.9 (COMMUNICATION -- Other)

JAPIO KEYWORD: R003 (ELECTRON BEAM); R011 (LIQUID CRYSTALS); R116 (ELECTRONIC MATERIALS -- Light Emitting Diodes, LED); R124 (CHEMISTRY -- Epoxy Resins); R125 (CHEMISTRY -- Polycarbonate Resins); R135 (METALS -- Amorphous Metals)

JOURNAL:        Section: E, Section No. 1293, Vol. 16, No. 554, Pg. 151,  
November 25, 1992 (19921125)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain an organic membranous EL element which is hardly deteriorated even in the air by providing a sealing layer consisting of a metal oxide, a metal fluoride, or a metal sulfide, on the surface of an element at the cathode side.

CONSTITUTION: An organic membranous electro-luminescence(EL) element is composed by laminating at least an anode 2, a positive hole pouring and transport layer 3, an organic electron transport luminous layer 4, and a cathode 5, or at least an anode 2, a positive hole pouring and transport layer 3, an organic luminous layer, an electron pouring and transport layer, and a cathode 5, in this order, on a substrate 1. A sealing layer 6 which consists of a metal oxide, a metal fluoride, or a metal sulfide is provided on the element. By the sealing layer 6, the organic membranous EL element is sealed airtight, being hardly deteriorated even in the air, and a long service life can be realized.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-212284

(43) 公開日 平成4年(1992) 8月3日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/04		8815-3K		
H 0 1 L 29/28		6412-4M		
33/00	N	8934-4M		
H 0 5 B 33/26		8815-3K		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-37937

(22) 出願日 平成3年(1991) 2月7日

(31) 優先権主張番号 特願平2-112951

(32) 優先日 平2(1990) 4月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 伊藤 祐一

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 富川 典俊

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 湊 孝夫

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

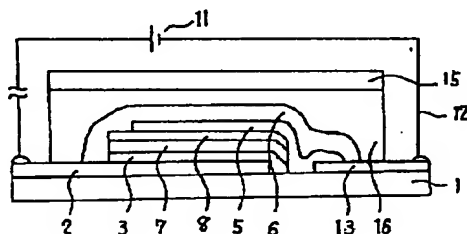
(54) 【発明の名称】 有機薄膜EL素子

(57) 【要約】

【目的】 高輝度有機薄膜EL素子を提供すること及び空気中でも劣化しにくい有機薄膜EL素子を提供すること。

【構成】 陰極にアルカリ金属を含む合金を用いること、および、難腐食性金属層を陰極上に積層すること、および無機封止層を陰極（基板上に陰極から形成された場合は陽極）面上に形成すること、および気密性、防湿性の高い板状物やフィルムを素子面上に張り合わせ、密封することを特徴とする有機薄膜EL素子である。

【効果】 有機薄膜EL素子を気密封止することにより、有機薄膜EL素子の長寿命化に効果がある。また、陰極としてアルカリ金属元素と他の金属とからなる比較的安定で低仕事関数の合金を用いることにより、有機薄膜EL素子の高輝度化に効果がある。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機電子輸送発光層、陰極、または少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入輸送層、陰極の順で構成される有機薄膜EL素子において、陰極側素子面上に金属酸化物、金属硫化物または金属硫化合物からなる封止層を設けたことを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項2】基板上に、少なくとも陰極、有機電子輸送発光層、正孔注入輸送層、陽極、または少なくとも陰極、電子注入輸送層、有機発光層、正孔注入輸送層、陽極の順で構成される有機薄膜EL素子において、陽極側素子面上に金属酸化物、金属硫化物または金属硫化合物からなる封止層を設けたことを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項3】基板上に、少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機電子輸送発光層、陰極、もしくは少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入輸送層、陰極の順で構成される有機薄膜EL素子、または基板上に、少なくとも陰極、有機電子輸送発光層、正孔注入輸送層、陽極、もしくは少なくとも陰極、電子注入輸送層、有機発光層、正孔注入輸送層、陽極の順で構成される有機薄膜EL素子において、基板と接しない面側に気密性の板または箔を接着することにより素子を密封した構造の有機薄膜EL素子。

【請求項4】基板上に、少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機電子輸送発光層、陰極、または少なくとも基板上に、陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入輸送層、陰極の順で構成される有機薄膜EL素子において、有機電子輸送発光層もしくは電子注入輸送層と接する前記陰極が、アルカリ金属元素を6モル%以上含む合金であり、かつ陰極側素子面上に金属酸化物、金属硫化物または金属硫化合物からなる封止層を設けたことを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項5】基板上に、陽極から形成された有機薄膜EL素子のアルカリ金属元素を含む陰極上に、アルカリ金属元素を含まない難腐食性金属陰極層を500Å以上の厚さで設けて形成したことを特徴とする請求項4記載の有機薄膜EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気的な発光、すなわちエレクトロルミネセンス（以下、単にELという）を用いたEL素子に関し、更に詳しくは、少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機電子輸送発光層、陰極、もしくは少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入輸送層、陰極の順で構成される有機薄膜EL素子に関するものである。

## 【従来技術】

【0002】従来のEL素子は、電極間に高抵抗な絶縁

層を設けた交流駆動型のものが主流で、それらは分散型EL素子と薄膜型EL素子に大きく分類される。分散型EL素子の構造は、樹脂バインダー中に分散させた高誘電率のチタン酸バリウム等の粉末を、背面電極となるアルミ箔上に数10μmの厚さにコーティングして絶縁層とし、その上に樹脂バインダー中に分散した硫化亜鉛系の発光体層を設け、更にその上に透明電極を積層したものである。この型の素子は、安価で大面積、厚さ1mm以下の面発光体を得られ、液晶表示装置用バックライト等の用途があるが、輝度が低下しやすい。

【0003】薄膜EL素子は、ガラス板に酸化インジウム〜酸化錫（以下単にITOという）等を被覆した透明電極基板上に、絶縁層としてスパッタリング法等により酸化イットリウム等の誘電体薄膜層を数千Å形成し、その上にZnS系、ZnSe系、SrS系、CaS系等の発光体薄膜を電子ビーム蒸着、スパッタリング法等で数千Å程度積層し、さらに誘電体薄膜層、アルミ等の背面電極の順に積層された構造になっている。電極間の膜厚は1〜2μm以下である。薄膜型EL素子は長寿命で高精細な表示が可能でポータブル型コンピュータ用ディスプレイ等の用途に適しているが、高価である。

【0004】どちらの型のEL素子の場合も十分な輝度を得るためには100V以上の交流高電圧を要する。しかし、例えば、電池でEL素子を発光させる際には、昇圧トランスを要するため、EL素子が1mm以下の薄型であっても組み込まれた機器全体の厚さを薄くするのは困難であった。

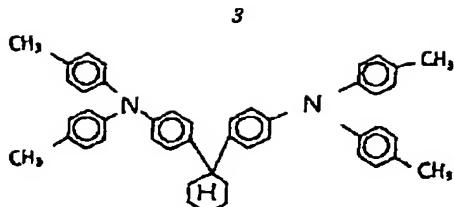
【0005】そこで近年、昇圧トランス等の不要な低電圧直流駆動のEL素子を目指した研究が行われており、その一つとして有機薄膜EL素子の研究が行われている。

【0006】特開昭57-51781号公報、特開昭59-194393号公報、特開昭63-264692号公報、特開昭63-295695号公報、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス第25巻第9号773頁（1986年）、アプライド・フィジックス・レター第51巻第12号913頁（1987年）、およびジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス第65巻第9号3610頁（1989年）等によれば、従来、この種の有機薄膜EL素子は、以下のように作られている。

【0007】まず、ガラス等の透明絶縁性の基板上に蒸着又はスパッタリング法等で形成した金やITOの透明導電性被膜の陽極上に、まず正孔注入輸送層として銅フタロシアニン、ポリ3-メチルチオフェン、あるいは「化1」で示される化合物：

【0008】

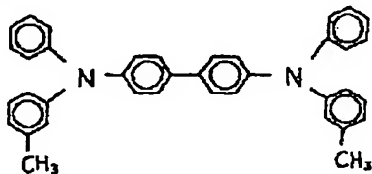
【化1】



【0009】1, 1-ビス(4-ジバレートリルアミノフェニル)シクロヘキサン(融点181.4℃~182.4℃)、あるいは「化2」で示される化合物:

【0010】

【化2】



【0011】N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(融点159℃~163℃)等のテトラフェニルジアミン誘導体の層を、蒸着や電解重合法等で1μm程度以下の厚さに単層又は積層して形成する。

【0012】次に正孔注入輸送層上に、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体、トリス(8-キノリノール)アルミニウム等の有機蛍光体を蒸着、又は樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより有機電子輸送発光層を1.0μm程度以下の厚さで形成する。最後に、その上に陰極としてMg, In, Alの単体金属、またはMgとAgの合金(原子比10:1)等を蒸着する。

【0013】以上のように作られた素子は、透明電極側を陽極として20~30V以下の直流低電圧に印加することにより発光層に正孔と電子が注入され、その再結合により発光し1000cd/m<sup>2</sup>程度の輝度を得られている。

【0014】また、アブライド・フィジクス・レター第57巻第6号531頁(1990年)等によると、安達らは図3に示したように、ITOの陽極上に正孔注入輸送層としてN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、有機発光層として1-(4-N, N-ビス(P-メトキシフェニル)アミノスチリル)ナフタレン、電子注入輸送層として2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(以下、単にBPBDという)、陰極としてMgとAgの合金を順に積層して得た有機薄膜EL素子を作り、同様に20~30V以下の直流低電圧で1000cd/m<sup>2</sup>程度のEL発光を得ている。

【0015】ここで、有機薄膜EL素子に用いる陰極材

10

20

30

40

50

料の好ましい条件を考えると、①有機薄膜への密着性が良い。②酸化しにくく安定。③有機薄膜材料の最低空軌道(以下単にLUMOという)のエネルギーレベルへの電子注入がしやすいように低仕事関数である。等があげられる。

【0016】従来、最も用いられてきた陰極材料Mg-Ag合金(原子比10:1、仕事関数約3.8eV)は、C. W. Tangらが開発したもので、低仕事関数のMg(仕事関数約3.6eV)の有機薄膜への密着性をAgを添加し改善したものである。しかし、これは、逆に空気中ではMg単体よりも金属膜の内部まで腐食が進行し易くなってしまっている。

【0017】有機薄膜EL素子は、ヒートシール時の熱や有機溶剤を含む接着材に弱いために、従来十分な封止方法が開発されていなかった。そのため、素子の保存や駆動は、真空中または乾燥Arガス中等の不活性雰囲気中で行なわれており、低仕事関数でかつ安定な陰極材料および空気中で安定に駆動するための封止技術の開発が求められていた。

【0018】また、従来最も高輝度を得られる代表的な電子輸送発光材料として知られているトリス(8-キノリノール)アルミニウムのLUMOのエネルギーレベルは、大気中で光電子放出法で測定した仕事関数の値から光学的エネルギーギャップ(2.75eV)を引いて求めると、約3.1eVであり、電子注入輸送材料として使われているBPBDの場合は2.7eVである。そこで、これらの材料に効率的に電子注入を行ない、1000cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度の有機薄膜EL素子を得るための陰極材料としては、仕事関数が3.1eVより小さく、高いフェルミレベルを持つLi(仕事関数2.9eV)、Na(同2.75eV)、K(同2.15eV)等のアルカリ金属が期待できるが、単体金属ではきわめて酸化し易く不安定であるため、陰極として用いることができなかった。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を解決するためになされたもので、従来使用されたMg-Ag合金よりも低仕事関数で、かつ比較的安定な陰極材料を用いた高輝度有機薄膜EL素子を提供すること、および空気中でも劣化しにくい有機薄膜EL素子を提供することを目的としてなされたものである。

【0020】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、基板上に、少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機電子輸送発光層、陰極、もしくは少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入輸送層、陰極の順で構成される有機薄膜EL素子、または基板上に、少なくとも陰極、有機電子輸送発光層、正孔注入輸送層、陽極、もしくは陰極、電子注入輸送層、有機発光層、正孔注入輸送層、陽極の順で構成される有機薄膜EL素子において、

陰極側素子面上に金属硫化物、金属沸化物または金属硫化物からなる封止層を設けたことを特徴とする有機薄膜EL素子であり、さらに言えば、基板と接しない面側に気密性の板または箔を接着することにより素子を密封した構造の有機薄膜EL素子である。

【0021】あるいはまた、前記有機薄膜EL素子の陰極が、アルカリ金属元素を6モル%以上含む合金であり、かつ陰極側素子面上に金属硫化物、金属沸化物または金属硫化物からなる封止層を設けたものであってもよい。さらに言えば、基板上に陽極から形成された有機薄膜EL素子のアルカリ金属元素を含む陰極上に、アルカリ金属元素を含まない難腐食性金属陰極層を500Å以上の厚さで設けて形成したことを特徴とする有機薄膜EL素子である。

【0022】以下に本発明の実施例を示す図面の図1および図2に基いて説明する。図1は、本発明における有機薄膜EL素子を、基板(1)上に陽極(2)、正孔注入輸送層(3)、有機電子輸送発光層(4)、陰極(5)、封止層(6)の順に構成し、ガラス板(15)を接着剤(16)にて接着して密封した場合であり、図2の例は、基板(1)上に陰極(5)から逆の順に構成し、ガラス板(15)を接着剤(16)にて接着して密封した場合である。

【0023】また、図3に示すように、有機電子輸送発光層(4)を有機発光層(7)と電子注入輸送層(8)とに機能を分離し、基板(1)上に陽極(2)、正孔注入輸送層(3)有機発光層(7)、電子注入輸送層(8)、陰極(5)封止層(6)の順に構成することもできるし、また図4に示すように、同様の構成を基板(1)上に陰極(5)から逆の順に構成することもできる。

【0024】陽極(2)は、ガラス等の透明絶縁性の基板(1)上にITOや酸化亜鉛アルミニウムのような透明導電性物質を真空蒸着やスパッタリング法等で被覆した表面抵抗10~50Ω/平方、可視光線透過率80%以上の透明電極、又は金やプラチナを薄く蒸着した半透明電極が望ましい。

【0025】しかし、別の場合には、陽極(2)は不透明で、正孔注入輸送層(3)を通して有機電子輸送発光層(4)または有機発光層(7)へ正孔注入し易い仕事関数の大きい金、プラチナ、ニッケル等の金属板、シリコン、ガリウムリン、アモルファス炭化シリコン等の仕事関数が4.8eV以上の半導体基板、もしくはそれらの金属や半導体を、絶縁性の基板(1)上に被覆した陽極(2)に用い、陰極(5)を透明電極もしくは半透明電極とすることもできる。陰極(5)も不透明であれば、有機電子輸送発光層(4)または有機発光層(7)の少なくとも一端が透明である必要がある。

【0026】次に透明な陽極(2)上に正孔注入輸送層(3)を形成するが、正孔注入輸送材料の好ましい条件

は、酸化に対して安定で正孔移動度が大、イオン化エネルギーが陽極材料と発光層材料の中間にあり、成膜性が良く、少なくとも発光層材料の蛍光波長領域において実質的に透明である必要がある。具体的には、銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン類もしくはテトラフェニルジアミン誘導体等を単層で、または積層して使用する。テトラフェニルジアミン誘導体の代表的な材料としては、1,1'-ビス(4-ジ-パラトリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(パラトリル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-テトラ(パラトリル)-4,4'-ジアミノビフェニル等があげられるが、上記例に特に限定されるものではない。

【0027】これらの化合物を用いた正孔注入輸送層(3)の成膜は、透明電極の陽極(2)上に主に蒸着により形成されるが、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリメチルフェニルシラン等の樹脂中に、分散させてスピンコート等の方法でコーティングすることによって形成することも可能である。正孔注入輸送層(3)の膜厚は、単層または積層により形成する場合においても1μm以下であり、好ましくは0.03~0.1μmである。

【0028】テトラフェニルジアミン誘導体のように加熱により溶融する正孔注入輸送材料を用いた場合には、正孔注入輸送材料の蒸着中または蒸着後に、真空中または不活性ガス雰囲気下で蒸着膜の欠陥を除くため、融点程度以下の温度で基板加熱処理を行っても良い。また、銅フタロシアニンのように結晶性で蒸着膜表面が凹凸になりやすい正孔注入輸送材料を用いた場合には、蒸着中に基板冷却を行い非晶質な蒸着膜を得ることもできる。

【0029】次に正孔注入輸送層(3)上に、有機電子輸送発光層(4)を形成するが、有機電子輸送発光層(4)に用いる蛍光体は、可視領域に蛍光を有し、適当な方法で成膜できる任意の蛍光体が可能である。例えば、アントラセン、サリチル酸塩、ピレン、コロネン、ペリレン、テトラフェニルプタジエン、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、8-キノリノールリチウム、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジクロロ,8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛、トリス(5-フルオロ-8-キノリノール)アルミニウム、ビス[8-(パラトリル)アミノキノリン]亜鉛錯体およびカドミウム錯体、1,2,3,4-テトラフェニルプタジエン、ペンタフェニルプタジエン等があげられる。

【0030】有機電子輸送発光層(4)中の蛍光体は、発光波長変換、発光効率向上のために2種類以上の蛍光

体を混合するか、多種類の蛍光体の発光層を2層以上積層してもよく、そのうちの一方は赤外域または紫外域に蛍光を示すものであってもよい。

【0031】有機電子輸送発光層(4)の成膜方法は、真空蒸着法、累積膜法、または適当な樹脂バインダー中に分散させてスピンコートなどの方法でコーティングすることにより行なわれる。有機電子輸送発光層(4)の膜厚は、単層または積層により形成する場合においても1 $\mu$ m以下であり、好ましくは0.03~0.1 $\mu$ mである。

【0032】次に有機電子輸送発光層(4)を有機発光層(7)と電子注入輸送層(8)とに機能分離して配する場合、電子注入輸送材料の好ましい条件は、電子移動度が大きく、LUMOのエネルギーレベルが有機発光層材料のLUMOのエネルギーレベルと同程度から陰極材料のフェルミレベルの間にあり、仕事関数が有機発光層材料より大きく、成膜性が良いことである。さらに陰極(2)が不透明で、透明もしくは半透明の陰極(5)から光を取り出す構成の素子においては少なくとも有機発光層材料の蛍光波長領域において実質的に透明である必要がある。例としては、BPBD、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシルビスベンズイミダゾールなどがあげられるが、上記例に特に限定されるものではない。

【0033】電子注入輸送層(8)の成膜方法は、真空蒸着法、累積膜法、または適当な樹脂バインダー中に分散させてスピンコートなどの方法でコーティングすることにより行なわれる。電子注入輸送層(8)の膜厚は、1 $\mu$ m以下であり、好ましくは0.01~0.1 $\mu$ mである。

【0034】また、正孔注入輸送層、電子輸送発光層、電子注入輸送層の耐熱性を上げるため、各層の構成材料の例にあげた有機分子にビニル基、アリル基、メタクリロイルオキシメチル基、メタクリロイルオキシエチル基、メタクリロイルオキシエチル基、アクリロイル基、アクリロイルオキシメチル基、アクリロイルオキシエチル基等の重合性置換基を、ひとつ以上導入し、成膜中または成膜後に各層をポリマー化してもよいし、各層の構成材料の成膜性を改善し平滑な膜が形成できるよう各層の構成材料の例にあげた有機分子に1個以上のメチル基、エチル基等のアルキル基を導入してもよい。

【0035】また、ITOガラス基板と正孔注入輸送層との密着性を上げるため、ITO膜をシラン系、チタネート系カップリング剤で処理した後、正孔注入輸送層を設けてもよい。また、有機電子輸送発光層(4)または有機発光層(7)及び電子注入輸送層(8)を真空蒸着法により形成する際、蒸着中または蒸着後直ちに水素、アンモニア等の非電子吸引性または電子供与性のガスを真空槽に導入し有機分子に吸着させ、有機分子が空気中の酸素を吸着して膜の電気抵抗が増大することを防ぐこ

ともできる。

【0036】次に、本発明による陰極(5)を有機電子輸送発光層(4)または電子注入輸送層(8)上に形成する。本発明の請求項1記載による陰極合金の主成分は、Li、Na、K等のアルカリ金属元素とアルカリ金属元素以外のより安定なMg、Al、In、Sn、Zn、Ag、Zr等の金属であるが、主成分以外に数モル%以内の不純物、添加物が含まれていても良い。アルカリ金属元素の仕事関数は、例えばLiは2.9eV、Naは2.75eV、Kは2.15eVであるから、トリス(8-キノリノール)アルミニウムのLUMOレベルよりフェルミレベルが十分高く、効率的な電子注入が期待できるがアルカリ金属単体では空気中では非常に酸化し易いため有機薄膜EL素子の陰極として用いるのは困難であった。

【0037】そこで本発明ではアルカリ金属元素をMg、Al、In、Sn、Zn、Zr、Ag等のアルカリ金属元素以外の1種以上の金属と合金化することにより安定化した。共蒸着等の方法で陰極を形成後、素子を真空から大気に出した場合においても、有機電子輸送発光層と接する陰極内部までの急速な腐食は防がれる。これは、合金化したことにより空気に触れる陰極表面に緻密な酸化膜が形成されるためと考えられる。本発明の陰極合金中のアルカリ金属元素の割合は6モル%から30モル%が好ましく、30モル%以上の場合湿気を含む空気に触れると陰極内部まで酸化、腐食が進行し易くなる。

【0038】そこで、電子注入を効果的に行うための低仕事関数陰極層の厚さは500Å、以下で十分であるから、まずアルカリ金属元素を含む陰極層(9)の厚さを500Å程度以下に形成し、図5に示すように、その上に腐食防止と陰極の導電性を増すために請求項2記載のようにアルカリ金属を含まない難腐食性金属陰極層(10)の厚さを500Å以上の厚さで積層し陰極形成を行なってもよい。難腐食性金属の例としてはMg、Sn、Al、In、Ni、Cu、Ag、Au、Pt、Zn等があげられるが、上記以外にもアルカリ金属元素および第4周期より大きいアルカリ土類金属元素以外の金属元素であれば使用可能である。

【0039】陰極(5)の形成方法は、抵抗加熱方式により10<sup>-6</sup>Torrオーダー以下の真空度の下で成分ごとに別々の蒸着源から水晶振動子式膜厚計でモニターしながら共蒸着する。このとき、単層または積層した場合においても、0.1~0.3 $\mu$ m程度の膜厚で形成されるが、電子ビーム蒸着やスパッタリング法により共蒸着ではなく、合金ターゲットを用いて成膜することもできる。

【0040】次に素子の有機層、電極の酸化を防ぐために素子上に封止層(6)を形成する。封止層(6)は陰極(5)の形成後直ちに形成する。封止層材料の例とし

ては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{MoO}_3$ 等の酸化物、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{FeF}_3$ 等の弗化物、 $\text{GeS}$ 、 $\text{SnS}$ 等の硫化物等のバリアー性の高い無機化合物があげられるが、上記例に限定されるものではない。これらを単体または複合して蒸着、スパッタリング法等により成膜する。抵抗加熱方式で蒸着する場合には、低温で蒸着できる $\text{GeO}$ が優れている。

【0041】さらに湿気の浸入を防ぐ為に低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤等(15)を用いて、ガラス板(16)を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。有機物層の紫外線による劣化を防ぎ、EL素子の長寿命化を計るため、ITOガラス基板のガラス面上に、 $\text{ZnO}$ 膜等からなる紫外線吸収層を設けたり、EL発光のスペクトルを変化させるために、カラーフィルター層や、EL発光を吸収して蛍光を発する物質の層を設けることもできる。

【0042】また、陽極のITOガラス基板上に金、白金、パラジウム等の単体金属または合金の可視光に対する半透明膜を積層した陽極と、不透明で可視光において高い反射率を有する陰極を用い、陽極と陰極の間隔がEL発光波長の2分の1の整数倍に有機薄膜の屈折率で補正した値の厚さになるよう正孔注入輸送層、有機電子輸送発光層等を積層し光共振器化することにより、EL発光波長領域において半値巾の狭いELスペクトルを得ることもできる。

【0043】以上のように構成した有機薄膜EL素子は、正孔注入輸送層(3)側を正として電源(11)にリード線(12)で接続し直流電圧を印加することにより空気中で安定に発光するが、交流電圧を印加した場合にも正孔注入輸送層(3)側の電極が正に電圧印加されている間は発光する。また、以上のように構成した有機薄膜EL素子は、有機薄膜の吸収領域における光を照射することにより正孔注入輸送層側の電極が正になるよう光起電力が発生し、光電池としても機能する。

【0044】

【実施例】

<実施例1>

以下、本発明のEL素子の実施例を図1に従って、説明する。まず、透明絶縁性の基板(1)として、厚さ1.1mmのガラス板を用い、この上に1200ÅのITOを被覆して陽極(2)とした。この透明導電性ガラス基板を十分に洗浄後、正孔注入輸送層(3)として、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを500Å蒸着した。次に有機電子輸送発光層(4)としてトリス(8-キノリノール)アルミニウムを500Å蒸着し、その上面に陰極(5)としてMg-Na合金を共蒸着によりNaの割合が23モル%となるよう95Å蒸着した後、続けてMgだけを2140Å蒸着した。陰極

(5)の仕事関数は光電子放出法により測定したところ、3.2eVであった。

【0045】最後に封止層(6)として $\text{GeO}$ を1.8 $\mu\text{m}$ 蒸着後、ガラス板(15)を紫外線硬化接着剤(16)で接着し密封した。この素子は3V以上の直流電圧印加により黄緑色に発光し、13Vにおいて10200cd/m<sup>2</sup>の輝度を示した。このときの電流密度は536mA/cm<sup>2</sup>であった。

【0046】

<実施例2>

実施例1と同様に透明導電性ガラス上に正孔注入輸送層(3)、有機電子輸送発光層(4)を順に蒸着した上に陰極(5)としてMg-Li合金を共蒸着によりLiの割合が26モル%となるよう2200Å蒸着した。陰極(5)の仕事関数は光電子放出法により測定したところ約3.1eVであった。最後に封止層(6)としてLiFを1 $\mu\text{m}$ 蒸着した。

【0047】この素子は、3V以上の直流電圧印加により黄緑色に発光し、17Vにおいて11123cd/m<sup>2</sup>の輝度を示した。このときの電流密度は399mA/cm<sup>2</sup>であった。

【0048】

<実施例4>

実施例1と同様に透明導電性ガラス上に正孔注入輸送層(3)を蒸着した後、クマリン540を0.5モル%含むトリス(8-キノリノール)アルミニウムを500Å蒸着し、その上面に陰極(6)としてMg-Li合金を共蒸着によりLiの割合が26モル%となるよう100Å蒸着した後、続けてMgだけを2100Å蒸着した。最後に封止層(6)として $\text{GeO}$ を2 $\mu\text{m}$ 蒸着後、ガラス板(15)を紫外線硬化接着剤(16)で接着し密封した。この素子は空気中において3V以上で緑色に発光し、14Vにおいて40000cd/m<sup>2</sup>の輝度を示した。このときの電流密度は510mA/cm<sup>2</sup>であった。なお、この素子は3か月以上空気中においてもほとんど劣化せず均一な面発光をした。

【0049】

<実施例5>

実施例1と同様に透明導電性ガラス上に正孔注入輸送層(3)、有機電子輸送発光層(4)を順に蒸着した上に陰極(5)としてAl-Li合金を共蒸着によりLiの割合が28モル%となるよう2200Å蒸着した。陰極(5)の仕事関数は光電子放出法により測定したところ約3.2eVであった。最後に封止層(6)としてLiFを0.7 $\mu\text{m}$ 蒸着した。この素子は3V以上で黄緑色に発光し、最高輝度は17Vにおいて10322cd/m<sup>2</sup>、電流密度は341mA/cm<sup>2</sup>であった。

【0050】

<比較例1>

実施例1と同様に透明導電性ガラス上に正孔注入輸送層



(3)、有機電子輸送発光層(4)を順に蒸着した上に陰極(5)としてMg-Ag合金をAgの割合が12モル%となるように共蒸着により形成した。陰極(5)の仕事関数は光電子放出法により測定したところ約3.8 eVであった。最後に封止層(6)としてMgF<sub>2</sub>を0.3 μm蒸着した。この素子は3 V以上で黄緑色に発光し、最高輝度は17 Vにおいて5990 cd/m<sup>2</sup>、電流密度は268 mA/cm<sup>2</sup>であった。

【0051】

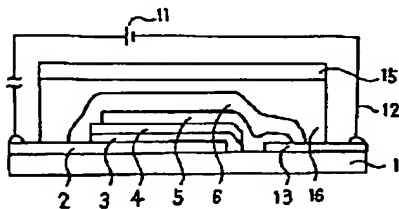
【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、有機薄膜EL素子の陰極としてアルカリ金属元素と他の金属とからなる比較的安定で低仕事関数の合金を用いることにより、有機電子輸送発光層への電子注入量を従来のMg-Ag合金からなる陰極を用いた場合に比較し、増やすことができ、有機薄膜EL素子の高輝度化に効果がある。

【0052】また、アルカリ金属を含む陰極上にアルカリ金属を含まない難腐食性金属陰極層を積層すること、および陰極(素子が基板上に陰極から形成された場合は陽極)上に金属酸化物、沸化物等の無機化合物から成る封止層を積層すること、および陰極(素子が基板上に陰極から形成された場合は陽極)上または封止層上にガラス板や金属板、プラスチック板等有機薄膜EL素子を気密封止することは、有機薄膜EL素子の長寿命化に効果がある。

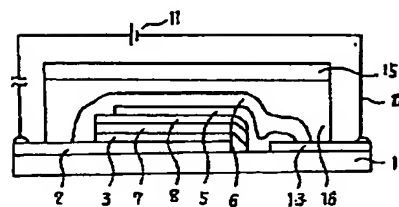
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機薄膜EL素子の一実施例を示す説

【図1】



【図3】



明図である。

【図2】本発明の有機薄膜EL素子の他の実施例を示す説明図である。

【図3】本発明の有機薄膜EL素子の他の実施例を示す説明図である。

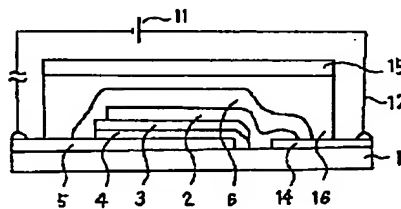
【図4】本発明の有機薄膜EL素子の他の実施例を示す説明図である。

【図5】本発明の有機薄膜EL素子の他の実施例を示す説明図である。

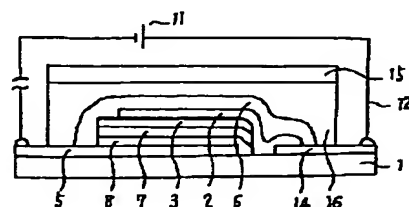
10 【符号の説明】

- (1) 基板
- (2) 陽極
- (3) 正孔注入輸送層
- (4) 有機電子輸送発光層
- (5) 陰極
- (6) 封止層
- (7) 有機発光層
- (8) 電子注入輸送層
- (9) アルカリ金属を含む陰極層
- (10) 難腐食性陰極層
- (11) 電源
- (12) リード線
- (13) 陰極取り出し口
- (14) 陽極取り出し口
- (15) ガラス板
- (16) 接着剤

【図2】



【図4】



(8)

特開平4-212284

【図5】

